

# Über die Darstellung der Methyl-3-Pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Barium- und Silbersalzes

von

**Victor Kulisch.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

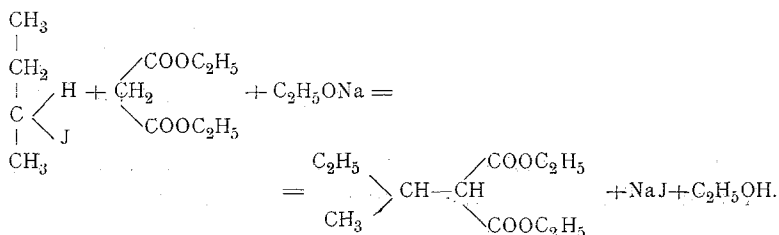
(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Im Anschlusse an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der verschiedenen capronsauren Salze, schien es interessant, auch die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze der achten isomeren Säure kennen zu lernen, und hiezu von Herrn Prof. Lieben angeregt, habe ich es unternommen, diese Säure auf dem Wege der Malonsäureestersynthese darzustellen.

Einiges bezüglich ihrer Darstellung liegt bereits in einer Arbeit von P. van Romburgh vor, die im »Recueil des travaux chimiques des Pays Bas«, Bd. 6, 153, veröffentlicht wurde.

Als Ausgangsmaterial diente mir secundäres Butyljodid und Malonsäureester, die ich bei Gegenwart von Natriumäthylat auf einander einwirken liess.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Van Romburgh liess das Jodid auf den bereits früher dargestellten Natriummalonsäureester einwirken und förderte hiebei die Reaction durch mehrstündiges Erwärmen auf dem

Wasserbade. Dieses Verfahren, welches ich wiederholte, lieferte mir jedoch eine so geringe Ausbeute, dass ich mich veranlasst sah, verschiedene Versuche anzustellen, und zwar indem ich einerseits auf das zum Sieden erhitzte Gemenge von Jodid und Ester die Natriumäthylat-lösung concentrirt und in verdünntem Zustande einwirken liess, anderseits das Jodid und die Äthylat-lösung sowohl in der Wärme wie in der Kälte auf den Ester gleichzeitig zutropfen liess, wobei aber die Ausbeute auch nicht zufriedenstellend war. Die von van Romburgh bemerkte reichliche Butylengasentwicklung bildet eben bei den hier angeführten Versuchen die Hauptreaction, was übrigens mit der Neigung

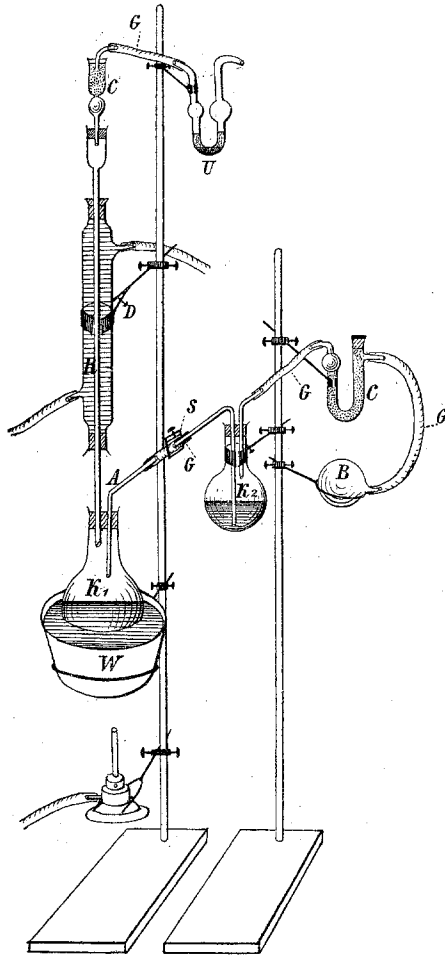


Fig. 1.

der secundären Verbindungen zur Alkylenbildung vollkommen in Einklang steht.

Die günstigste Ausbeute, die gegen 33% beträgt, erhielt ich nun auf folgende Weise, wobei ich den durch die beigegebene Zeichnung ersichtlichen Apparat benützte (Fig. 1).

In dem Kolben  $K_1$ , der mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes einerseits mit dem Rückflusskühler  $R$ , anderseits durch ein Glasrohr und den Gummischlauch  $G$  mit dem kleineren, nach Art einer Spritzflasche adjustirten Kolben  $K_2$  in Verbindung stand, befanden sich die der Formel entsprechenden Mengen des Malonsäureesters und secundären Butyljodids; letztere in geringem Überschusse. Der Kolben  $K_2$  enthielt eine mässig concentrirte Natriumäthylatlösung (1:20). Durch einen Druck auf den Gummiballon  $B$  liess ich die Äthylatlösung in den Kolben  $K_1$  einfliessen, wobei sie in Folge der höheren Stellung des Kolbens  $K_2$  wie mittelst eines Hebers selbstthätig wirken konnte. Um nun das Zutropfen der Äthylatlösung reguliren zu können, habe ich an dem Gummischlauche zwischen den Kolben  $K_1$  und  $K_2$  eine Klemmschraube  $S$  angebracht und diese so eingestellt, dass immer nach etwa fünf Secunden ein Tropfen einfliessen konnte, während der Kolben  $K_1$  fleissig umgeschwenkt wurde. Zur Abhaltung von Feuchtigkeit der Luft waren sowohl der Rückflusskühler, als der Kolben  $K_2$  mit einem Chlorcalciumrohre  $C$  abgeschlossen.

Nachdem nun die gesammte Alkoholmenge eingetragen war, blieb die Flüssigkeit anfangs vollkommen klar und trübte sich erst allmählig durch pulverig ausgeschiedenes Jodnatrium, während bei den früheren Versuchen sich bereits anfangs ein gelatinöser Niederschlag ausschied, der der weiteren Einwirkung hinderlich war. Hierauf schloss ich den Gummischlauch  $G$  mit der Klemmschraube ab, entfernte ihn von dem Kolben  $K_2$  und erhitzte den Kolben  $K_1$  am Rückflusskühler durch mehrere Stunden im Wasserbade, wobei eine nur mehr schwache Gasentwicklung zu bemerken war, was sich in dem mit wässerigem Brom gefüllten U-Rohr  $U$  constatiren liess.

Nach etwa sechsständigem Erhitzen war die Reaction beendet, worauf ich den Kolben abnahm und den überschüssig zugesetzten, wie rückgebildeten Alkohol aus dem Salzbad durch Destillation entfernte. Die rückständige Masse wurde hierauf mit soviel Wasser versetzt, als gerade zur Lösung des Jodnatriums nöthig war, und der auf der wässerigen Lösung als ölige Schichte schimmernde Ester mittelst eines Scheidetrichters getrennt und dann einer fractionirten Destillation

unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 222 und 228° übergang. Dieses Product nochmals fractionirt gab als Hauptmenge eine Flüssigkeit, die nun constant zwischen 224 und 225° übergang.

Die mit diesem Product ausgeführte Verbrennungsanalyse gab folgendes Resultat:

0·275 g gaben 0·6143 g CO<sub>2</sub> und 0·234 g H<sub>2</sub>O. Daher:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
C . . . . .	60·91%	61·1 %
H . . . . .	9·45	9·26

Der auf diese Weise erhaltene Secundärbutylmalonsäure-ester wurde nun mit einer concentrirten wässerigen Kalilösung verseift und die nach Vertreibung des Alkohols erhaltene Kalisalz-lösung mit Salzsäure neutralisirt und mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung versetzt. Das gebildete Calciumsalz wurde auf ein Filter gebracht, durch Absaugen von der Chlorkalium-lösung befreit, hierauf nach vollkommenem Auswaschen in verdünnter Salzsäure wieder gelöst und mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb die Säure als weisse amorphe Masse, die ich aus heissem Chloroform umkrystallisirte.

Chloroform bietet übrigens ein auch für eine mit Spuren von Malonsäure verunreinigte Säure vorzügliches Trennungsmittel, da die Malonsäure in Chloroform unlöslich ist.

Die so erhaltene Secundärbutylmalonsäure bildete mittel-grosse, tafelförmige Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 76° besaßen.

Diese Krystalle, zwischen Filtrirpapier gepresst und getrocknet, gaben bei der Verbrennungsanalyse folgendes Resultat:

0·215 g gaben 0·4125 g CO<sub>2</sub> und 0·148 g H<sub>2</sub>O. Daher:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
C . . . . .	52·32	52·5%
H . . . . .	7·63	7·5%

Um nun zur Methyl-3-Pentansäure zu gelangen, erhitzte ich obige Säure am Rückflusskühler im Ölbad solange, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand und unterwarf sie dann der Destillation. Nochmals destillirt, ging sie constant zwischen  $196^{\circ}$  und  $198^{\circ}$  über.

Die hiemit ausgeführte Verbrennungsanalyse ergab folgende Resultate:

0·233 g gaben 0·528 g  $\text{CO}_2$  und 0·217 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Daher:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$
C .....	61·8	62·07%
H .....	10·38	10·34

### Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach dem im hiesigen Laboratorium eingeführten, von Raupenstrauch beschriebenen Verfahren<sup>1</sup> ausgeführt und hiebei der von Deszáthy<sup>2</sup> angegebene Filtrirapparat benützt.

#### I. Calciumsalz.

Das capronsaure Calcium stellte ich dar, indem ich die Säure, die in Wasser ziemlich schwer löslich ist, mit Wasser und sorgfältig aus Calciumoxalat bereitetem Calciumcarbonat einige Tage digeriren liess und schliesslich bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler erwärmte. Die Lösung des capronsauren Calciums wurde sodann vom Überschusse des Carbonats abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft. Wegen des in Lösung gegangenen doppelkohlensauren Calciums wurde das Salz zweimal aus ausgekochtem, destillirtem Wasser umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle bilden zu Gruppen vereinigte prismatische Nadeln.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1885, S. 563.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 1893, S. 245.

0·253 g des Salzes, zwischen doppeltem Filtrirpapier gepresst, verloren nach dem Trocknen im Toluolbade 0·0423 g H<sub>2</sub>O.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 3H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	16·72%	16·6%

Aus dieser Bestimmung geht hervor, dass das Calciumsalz bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Molecülen Wasser krystallisirt.

Eine zweite Krystallwasserbestimmung wurde an einem bei 80° mit Wasser geschüttelten Salz vorgenommen.

Das Salz wurde durch rasche Filtration und Abpressen von der anhaftenden Lösung befreit und gewogen.

0·363 g des Salzes verloren nach dem Trocknen im Toluolbade 0·061 g H<sub>2</sub>O.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 3H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	16·8%	16·6%

Daraus lässt sich ersehen, dass auch das bei hoher Temperatur geschüttelte Salz 3 Molecüle Wasser enthält.

Die Calciumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·254 g trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·0375 g CaO.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca
Ca . . . . .	14·76%	14·81%

Die quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Salzes geschah in folgender Weise: Die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde in ein Becherglas gespült und mit einer Lösung von oxalsaurem Ammonium gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und hierauf in einem Platintiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Das Calciumoxyd wurde auf Capronat umgerechnet.

Tabelle 1.  
Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Calciumoxyds	des caprons. Calciums	Gefunden	Berechnet
* 1°	5·133	0·1195	0·5761	12·642	12·642
*21	3·3755	0·1035	0·499	17·347	17·347
39	5·664	0·189	0·9112	19·171	19·183
50	6·164	0·2015	0·9715	18·709	18·727
61	6·553	0·203	0·9787	17·557	17·565
*90	4·749	0·0895	0·4315	9·994	9·994

Tabelle 2.  
Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Calciumoxyds	des caprons. Calciums	Gefunden	Berechnet
1·5°	6·018	0·1415	0·6822	12·785	12·798
22	5·085	0·157	0·7568	17·485	17·502
36	5·257	0·173	0·8341	18·858	18·880
51	5·367	0·175	0·8434	18·644	18·660
61	6·261	0·194	0·9353	17·551	17·565
90	5·231	0·0985	0·4749	9·985	9·994

Aus den mit \* bezeichneten Bestimmungen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des methyl-3-pentansauren Calciums gefunden:

$$L = 12·642 + 0·31185(t-1) - 0·00383(t-1)^2.$$

Tabelle 3.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	12·326	
10	15·139	+0·2813
20	17·184	+0·2045
30	18·465	+0·1281
40	18·979	+0·0514
50	18·727	-0·0252
60	17·709	-0·1018
70	15·925	-0·1784
80	13·375	-0·2550
90	9·994	-0·3381

## II. Bariumsals.

Das methyl-3-pentansaure Barium wurde analog dem Calciumsals aus Bariumcarbonat dargestellt. Es muss hier hervorgehoben werden, dass dieses Sals nur sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist, da es an der Oberfläche der Lösung eine gummiartige Haut absetzt, die ein weiteres Verdunsten verhindert. Nur durch sehr fleissiges Kratzen an der Wand der Krystallisationsschale mittelst eines Glasstabes, gelang es mir eine schöne Krystalldruse zu erhalten, die in eine gesättigte Lösung gebracht, dann die weitere Krystallisation förderte.

Eine Krystallwasserbestimmung dieser nadelförmigen Krystalle gab folgendes Resultat:

0·308 g Sals erlitten beim Trocknen im Toluolbade einen Verlust von 0·045 g.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 3 \cdot 5 H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	14·61 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	14·65 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>



Die Bariumbestimmung gab folgendes Resultat:

0·317 g getrocknetes Salz gaben 0·201 BaSO<sub>4</sub>.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba
Ba . . . . .	37·22 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	37·33 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Die quantitative Bestimmung geschah analog dem Calciumsalz mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium. Das Bariumsulfat wurde auf Capronat umgerechnet. Es ist hier noch zu bemerken, dass das überschüssig zugesetzte Salz nach dem Schütteln in gleicher Weise, wie es beim Abdampfen zur Krystallisation geschah, als gummiartige Modification zurückblieb.

Tabelle 4.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Bariumsulfates	des caprons. Bariums	Gefunden	Berechnet
* 0°	4·793	0·319	0·50246	11·7108	11·711
22	4·298	0·1685	0·2654	6·5813	6·615
35	3·742	0·1275	0·2008	5·6704	5·684
50	4·622	0·1815	0·2858	6·591	6·625
*60	7·609	0·374	0·58909	8·3917	8·392
71	10·5655	0·6865	1·0813	11·401	11·407
*90	5·482	0·5625	0·8859	19·275	19·275

Aus den mit \* bezeichneten Zahlen berechnete ich folgende Formel für die Löslichkeit des methyl-3-pentansauren Bariums:

$$L = 11·711 - 0·33372t + 0·00464t^2.$$

Tabelle 5.  
Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Barium- sulfates	des caprons. Bariums	Gefunden	Berechnet
1°	5·939	0·385	0·6064	11·371	11·382
19	5·780	0·241	0·3796	7·029	7·045
38	4·612	0·158	0·2488	5·702	5·736
51	5·287	0·2115	0·33313	6·724	6·760
60	5·262	0·258	0·40638	8·369	8·392
69	5·040	0·311	0·4898	10·764	10·778
90	6·366	0·653	1·0285	19·269	19·275

Tabelle 6.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	11·711	
10	8·378	—0·3333
20	6·893	—0·1485
30	5·875	—0·0918
40	5·786	+0·0089
50	6·625	+0·0839
60	8·392	+0·1767
70	11·087	+0·2695
80	14·709	+0·3622
90	19·275	+0·4566

### III. Silbersalz.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die in Wasser suspendirte Säure mit Silbercarbonat in einer dunklen Flasche geschüttelt und hierauf im Wasserbade bis zur neutralen Reaction erhitzt. Die vom überschüssigen Carbonat abfiltrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt, wobei sich jedoch nur amorphes Salz ausschied. Da die Menge dieses Salzes für meine Bestimmungen nicht ausreichte und diese Art der Darstellung längere Zeit erfordert, so bereitete ich mir das weitere Salz durch Fällung.

Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit einer gesättigten Silbernitratlösung versetzt; der hiebei entstandene Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, von der salpetersauren Ammonlösung durch Absaugen befreit und solange gewaschen, bis eine durch Eindampfen concentrirte Probe der letzten Waschwässer keine Salpetersäurereaction mehr gab.

Das so erhaltene Salz bildete ein weisses amorphes Pulver, dessen Silberbestimmung folgendes Resultat gab:

0·282 g im Vacuum getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen  
0·1365 g Ag.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$
Ag . . . . .	48·39%	48·41%

Die quantitative Bestimmung geschah folgender Weise: Die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde in einem Porzellantiegel von bekanntem Gewicht eingedampft und allmählig bis zum Glühen erhitzt. Infolge der geringen Menge Salz, die mir zur Verfügung stand, konnte ich nur soviel Lösung zur Analyse benützen, dass die gewogene Silbermenge nicht gross genug war, um auf eine so vollkommen genaue Löslichkeitsbestimmung Anspruch zu machen, wie es bei den beiden zuerst beschriebenen Salzen der Fall ist.

Tabelle 7.  
Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Silbers	des caprons. Silbers	Gefunden	Berechnet
* 0°	7·0875	0·0295	0·06185	0·8803	0·8803
26	6·374	0·0255	0·0526	0·832	0·8503
*35	8·7145	0·036	0·07435	0·8605	0·8605
50	7·275	0·031	0·06403	0·887	0·9018
65	6·619	0·0305	0·0629	0·959	0·9726
*86	4·242	0·023	0·0475	1·1205	1·1205

Tabelle 8.  
Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Silbers	des caprons. Silbers	Gefunden	Berechnet
0·3°	5·379	0·0225	0·0464	0·8701	0·8794
21	8·291	0·033	0·0681	0·828	0·8491
40	6·398	0·026	0·0536	0·844	0·8711
53	7·590	0·0325	0·0671	0·892	0·9136
70	6·242	0·0295	0·0609	0·985	1·0028
90	5·577	0·0305	0·0629	1·138	1·1566

Aus den mit \* bezeichneten Zahlen berechnete ich folgende Formel für die Löslichkeit des methyl-3-pentansauren Silbers:

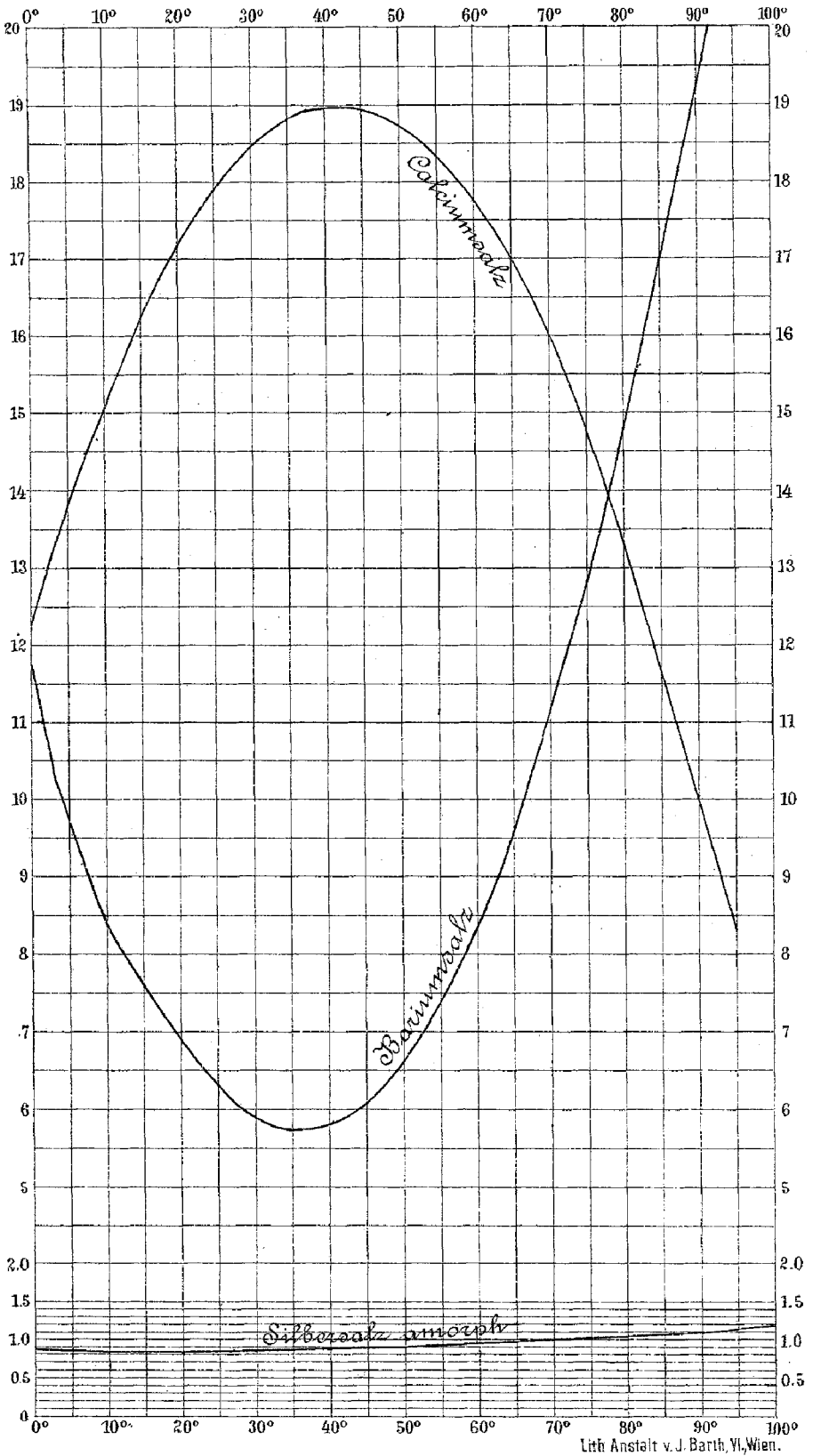
$$L = 0·8803 - 0·00287 t + 0·000066 t^2.$$

Tabelle 9.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	0·8803	
10	0·8582	—0·00221
20	0·8493	—0 00089
30	0·8536	+0·00043
40	0·8711	+0·00175
50	0·9018	+0·00307
60	0·9457	+0·00439
70	1·0028	+0·00571
80	1·0731	+0·00603
90	1·1566	+0·00835

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf Lieben für die vielfache Unterstützung, die er meiner Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

# V. Kulisch: Löslichkeitsbestimmungen.



Lith Anstalt v. J. Barth, VI, Wien.